

ULTRAHIGH PURITY COPPER AND PRODUCTION THEREOF

Publication number: JP2185990

Publication date: 1990-07-20

Inventor: ABUMIYA MITSUO; KAMATA FUMIHIRO; FUJIWARA SATOSHI; AKAMINE KENICHI

Applicant: DOWA MINING CO

Classification:

- international: C22C9/00; C25C1/12; C22C9/00; C25C1/00; (IPC1-7): C22C9/00; C25C1/12

- european:

Application number: JP19890002848 19890111

Priority number(s): JP19890002848 19890111

Report a data error

Abstract of JP2185990

PURPOSE: To produce ultrahigh purity copper having a specified elongation and a specified hardness at ordinary temp. by using high purity copper as raw material to be refined and carrying out primary electrolytic refining in a copper sulfate soln. acidified with sulfuric acid and secondary electrolytic refining in a copper nitrate soln. acidified with nitric acid. CONSTITUTION: High purity copper is electrolytically refined as the anode in a copper sulfate soln. acidified with sulfuric acid at $\leq 100 \text{ A/m}^2$ cathode and anode current densities to obtain primarily refined copper on a starting sheet as the cathode. This refined copper is electrolytically refined again as the anode in a copper nitrate soln. acidified with nitric acid at $\leq 100 \text{ A/m}^2$ cathode and anode current densities to obtain secondarily refined copper on a starting sheet as the cathode. This refined copper is ultrahigh purity copper having $\geq 99.99999\%$ (7N) purity, $\geq 30\%$ elongation and ≤ 42 Vickers hardness at ordinary temp. The electrolytic solns. in the 1st and the 2nd stages are preferably kept at 30-50 deg.C. Ag and S can be remarkably removed by shifting the potential of each of the electrolytic solns. to an extremely low potential region.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑦ 公開特許公報(A) 平2-185990

⑧ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑨ 公開 平成2年(1990)7月20日

C 25 C 1/12
C 22 C 9/00

7139-4K
8015-4K

審査請求 未請求 請求項の数 29 (全6頁)

⑩ 発明の名称 超高純度銅及びその製造方法

⑪ 特 願 平1-2848

⑫ 出 願 平1(1989)1月11日

特許法第30条第1項適用 昭和63年7月22日発行の日本経済新聞に掲載

⑬ 発 明 者 鐘 屋 三 雄 東京都八王子市暁町2丁目9番10号
⑭ 発 明 者 鎌 田 文 博 東京都八王子市横川町870番地21-B-105
⑮ 発 明 者 藤 原 論 東京都秋川市油平52-2・302
⑯ 発 明 者 赤 嶺 健 一 東京都八王子市戸吹町277番地1
⑰ 出 願 人 同和鉱業株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目8番6号
⑱ 復 代 理 人 弁理士 丸岡 政彦

明 細 書

1. 発明の名称

超高純度銅及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 常温での伸びが80%以上であり、ピッカース硬度が42以下であり、純度が99.99999% (7N)以上であることを特徴とする超高純度銅。

(2) (a) 精製原料としての高純度銅を陽極とし、硫酸酸性硫酸銅溶液を電解液として 100A/m²以下の陰極及び陽極電流密度で精製電解を行ない、陰極板板上に第一次精製銅を得る第一工程；及び
(b) 前記第一次精製銅を陽極とし、硝酸酸性硝酸銅溶液を電解液として、100A/m²以下の陰極及び陽極電流密度で精製電解を行ない、陰極板板上に第二次精製銅を得る第二工程；

からなることを特徴とする超高純度銅の製造方法。

(3) 前記第一工程及び第二工程における精製電解の液温を30-50℃とすることを特徴とする請求項2記載の方法。

(4) 前記液温を40±5℃とすることを特徴とする請求項3記載の方法。

(5) 前記第一工程における電解浴中に 100-500mg/lの遊離塩素を添加し、かつ有機質添加剤としてゼラチンを用いることを特徴とする請求項2-4のいずれかに記載の方法。

(6) 前記第一工程及び第二工程における電解液の液電位を、還元剤を用いて 800mV(vs NHE)以下に調整することを特徴とする請求項2-4のいずれかに記載の方法。

(7) 前記還元剤が水素ガス、ヒドラジン、水素化ホウ素ナトリウム、ホルムアルデヒド、藤酸およびどう糖からなる群より選ばれたいずれか1種、または任意に選ばれた2種以上のものの組合せである請求項6記載の方法。

(8) 前記第一工程における電解液の液電位を、還元剤を用いて 800mV(vs NHE)以下に調整することを特徴とする請求項5記載の方法。

(9) 前記還元剤が水素ガス、ヒドラジン、水素化ホウ素ナトリウム、ホルムアルデヒド、藤酸およ

びぶどう糖からなる群より選ばたいずれか1種、または任意に選ばれた2種以上のものの組合せである請求項8記載の方法。

- (10) 前記第二次精製銅が純度99.99999% (7N)

以上の超高純度銅である請求項2~4のいずれかに記載の方法。

- (11) 前記第二次精製銅が純度99.99999% (7N)

以上の超高純度銅である請求項5記載の方法。

- (12) 前記第二次精製銅が純度99.99999% (7N)

以上の超高純度銅である請求項6記載の方法。

- (13) 前記第二次精製銅が純度99.99999% (7N)

以上の超高純度銅である請求項7記載の方法。

- (14) 前記第二次精製銅が純度99.99999% (7N)

以上の超高純度銅である請求項8記載の方法。

- (15) 前記第二次精製銅が純度99.99999% (7N)

以上の超高純度銅である請求項9記載の方法。

- (16) (d) 精製原料としての高純度銅を陽極とし、硫酸酸性硫酸銅溶液を電解液として 100A/m²以下の

陰極及び陽極電流密度で精製電解を行ない、陰極板の上に第一次精製銅を得る第一工程；

ずれかに記載の方法。

- (21) 前記還元剤が水素ガス、ヒドラジン、水素化ホウ素ナトリウム、ホルムアルデヒド、蔞酸およびぶどう糖からなる群より選ばたいずれか1種、または任意に選ばれた2種以上のものの組合せである請求項20記載の方法。

- (22) 前記第一工程における電解液の液電位を、還元剤を用いて 800mV(vs NHE) 以下に調整することを特徴とする請求項19記載の方法。

- (23) 前記還元剤が水素ガス、ヒドラジン、水素化ホウ素ナトリウム、ホルムアルデヒド、蔞酸およびぶどう糖からなる群より選ばたいずれか1種、または任意に選ばれた2種以上のものの組合せである請求項22記載の方法。

- (24) 前記第三次精製銅が純度99.99999% (7N) 以上の超高純度銅である請求項15~18のいずれかに記載の方法。

- (25) 前記第三次精製銅が純度99.99999% (7N)

以上の超高純度銅である請求項19記載の方法。

- (26) 前記第三次精製銅が純度99.99999% (7N)

以上の超高純度銅である請求項20記載の方法。

以上の超高純度銅である請求項21記載の方法。

以上の超高純度銅である請求項22記載の方法。

以上の超高純度銅である請求項23記載の方法。

以上の超高純度銅である請求項24記載の方法。

以上の超高純度銅である請求項25記載の方法。

以上の超高純度銅である請求項26記載の方法。

49 前記第一次精製銅を陽極とし、硝酸酸性硝酸銅溶液を電解液として、100A/m²以下の陰極及び陽極電流密度で精製電解を行ない、陰極板の上に第二次精製銅を得る第二工程；及び

49 前記第二次精製銅を真空脱ガス処理した後、真空鋳造して第三次精製銅を得ることからなる第三工程；

からなることを特徴とする超高純度銅の製造方法。

- (17) 前記第一工程及び第二工程における精製電解の液温を30~50℃とすることを特徴とする請求項15記載の方法。

- (18) 前記液温を40±5℃とすることを特徴とする請求項17記載の方法。

- (19) 前記第一工程における電解液中に 100~500 mg/l の遊離塩素を添加し、かつ有機質添加剤としてゼラチンを用いることを特徴とする請求項16~18のいずれかに記載の方法。

- (20) 前記第一工程及び第二工程における電解液の液電位を、還元剤を用いて 800mV(vs NHE) 以下に調整することを特徴とする請求項16~18のい

以上の超高純度銅である請求項20記載の方法。

- (27) 前記第三次精製銅が純度99.99999% (7N)

以上の超高純度銅である請求項21記載の方法。

- (28) 前記第三次精製銅が純度99.99999% (7N)

以上の超高純度銅である請求項22記載の方法。

- (29) 前記第三次精製銅が純度99.99999% (7N)

以上の超高純度銅である請求項23記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、純度が99.99999% (7N) 以上の超高純度銅及びその製造方法に関し、特に常温での伸び30%以上、ビッカース硬度45以下という金に近い特性を有する、ICボンディングワイヤー用等の新規用途に適した銅材に関する。

【従来の技術】

従来、高純度銅の製造方法としては、硫酸酸性硫酸銅電解法や硝酸酸性硝酸銅電解法或いは希硫酸精製法を何回か繰返す方法、又はこれらの手法を組合せて精製を行なう方法などが知られていた。しかしながら、これらの従来の方法では最終純度

5N～6Nが限界であり、その場合の最も除去困難な不可不純物は主にAgとSであることが知られていた。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら近年、ICボンディングワイヤー等エレクトロニクス分野や超電導安定化材料用等の新規分野においては、従来不可不純物としてある程度の混入が容認されていたAg、及びSまでもが徹底的に除去された7Nグレードの超高純度銅材の豊富な供給が望まれていた。しかしながら、従来の製造技術では、上述純度の達成は難し何らかの解決策を講じることが望まれていた。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者等は、所かる課題を解決するため鋭意研究を行なった結果、液温、液電位、添加剤の種類および量等の諸条件を極めて厳密に制御しながら、精製原料としての高純度銅を陽極とし、硫酸酸性硫酸銅溶液を電解液として100A/mf以下の陰極及び陽極電流密度で精製電解を行ない、陰極極板上に第一次精製銅を得た後、続いて、前記第

一次精製銅を陽極とし、硝酸酸性硝酸銅溶液を電解液として、100A/mf以下の陰極及び陽極電流密度で精製電解を行ない、陰極極板上に第二次精製銅を得ることからなる2段階の精製電解を順番に実施することにより、99.99999% (7N)以上の超高純度銅を安定的に製造することが可能であることを見出し、本発明を達成した。さらに、上記電解精製法において電解時の電解液電位を極低電位領域に移行させることにより、Ag及びSが極めて顕著に除去され得ることを発見し、またその液電位を調整する媒体として水素ガス又は/及びヒドラジン又は/及びその他の還元剤の存在が極めて有効であることを見出した。

すなわち、本発明者等は、従来の一般電解精製法による銅の精製において、電解時の液電位を、好ましくは還元剤の使用により、通常では到底出来ない低電位領域へ故意に移行させることにより、たとえば硫酸酸性硫酸銅電解においてAgがより強力に除去され、また、従来Agの除去には不適当とされていた硝酸酸性硝酸銅電解においても、

極微量AgレベルにおいてもAgの除去がなされ、かつSは完全に除去されることを確認した。

すなわち、本発明は、上記の方法により、また、さらに好ましくは電解液に、たとえば水素ガス又は/及びヒドラジン又は/及びその他適用可能な還元剤を作用させる等の手段により、故意に液電位を低下させ、かつそれを維持し、通常では存在しえない液電位領域で電解精製を行なうことによって、純度99.99999% (7N)以上の超高純度銅を製造することのできる全く新規な銅の電解精製法を提供するものである。この方法によって得られる製品は、常温での伸びが80%以上であり、ビッカース硬度が42以下であり、純度が99.99999% (7N)以上であることを特徴とする超高純度銅である。

〔作 用〕

本発明は、第一工程が硫酸酸性硫酸銅電解による第一次精製であり、続く第二工程が硝酸酸性硝酸銅電解による第二次精製であり、好ましくは、これら電解工程における電解溶液電位が極低電位

レベルに故意に制御されていることを特徴とする銅の電解精製法である。すなわち、精製工程が二段の電解精製により構成されている。必要に応じ、第二次精製銅を真空脱ガス処理した後真空中造り出しに純度を高めることも可能である。

銅の電解精製におけるAgの陰極への放電析出の経路は大きく分けて、以下の2つが考えられる。

- ① 陽極分極圧の上昇により一部のAgが電気化学的に溶出し、陰極へ放電析出する。
- ② 陽極スライムからAgの自然溶解が起り、陰極へ拡散し、放電析出する。

上記①の経路によるAgの溶出を防ぐためには、陽極分極圧を低下維持させることが必要であり、それには陽極電流密度を低く設定し、かつ、電解液の解濃度を、陰極電着状態に支障を及ぼさない範囲で低く抑えることが肝要である。電解液の解濃度を低くすることにより、さらには、陽極スライムの陽極溶解面からの離脱が容易となり、陽極溶解面近傍の銅イオンの拡散及び陰イオンの捕給が充分になされ、陽極分極圧の低下が達成される。

本発明方法では、第一工程及び第二工程共に、電解液の濃度は 30 g/l 以下に設定されており、かつ陽極電流密度に関しては、電解終了時点で 100 A/m^2 を超えないように配慮して設定されている。

また①及び②いずれに関しても、電解液の温度の設定は重要な因子となる。すなわち高温設定においては陽極分極圧低下を招き、①に関しては望ましいが②のA_gの自然溶解を助長し、かつ陰極分極圧が低下し陰極電着劣を招くと考えられる。したがって本発明においては、温度設定に関しては、陽極及び陰極分極圧並びにスライムの溶出等の点から総合的に判断され、 $30\sim 50^\circ\text{C}$ が最適温度範囲と決定された。本発明においては、たとえば硫酸性硫酸銅電解（たとえば、 $\text{Cu}: 25\text{ g/l}$ 、 $\text{P.A.}: 180\text{ g/l}$ 、陰極及び陽極電流密度 90 A/m^2 ）において電解液温度 20°C においては陽極不動態化現象が起き、同収電気銅中A_gの増加が観察された。一方、高温電解試験（ 60°C ）においては、陰極分極圧低下により、平滑剤としてのゼラチンの

効果が薄れ、極端な陰極電着劣を起こし、局部的に電解液の巻き込みが観察された。したがって本発明方法における電解液温度は 20°C より高く、 60°C より低くする必要がある。望ましい液温度は $30\sim 50^\circ\text{C}$ であり、より好ましくは $40\pm 5^\circ\text{C}$ であることが確認された。

一方、従来、銅の電解精製において電解液中のA_gを除去する目的で遊離塩素を共存させる方法が公知である。本発明方法における第一工程においては、従来法における一般の遊離塩素の添加量が $30\sim 60\text{ mg/l}$ であったのに比し、遊離塩素 $100\sim 500\text{ mg/l}$ を用いている。より好ましい添加量は $150\sim 250\text{ mg/l}$ である。このように従来法の添加量に比し多くした理由は、より積極的にA_gを除去する目的に寄与させる遊離塩素の他に、ゼラチンとの組合せ効果により、陰極電着状態における平滑化傾向を顕著に改善させるための遊離塩素の存在が必要であることを見出したからである。

なお、第二工程は、通常、精製の最終工程であ

るため、汚染防止の目的から、遊離塩素は全く添加せず、純粋な硝酸酸性硝酸銅溶を用いることが好ましい。本発明の方法においては、第一工程で硫酸酸性硫酸銅電解を採用し、電解の諸条件を通常、銅濃度 90 g/l 以下、遊離硫酸 $180\sim 180\text{ g/l}$ 、温度 $30\sim 50^\circ\text{C}$ 、遊離塩素 $100\sim 500\text{ mg/l}$ 、ゼラチン $80\sim 80\text{ g/t}$ 電着銅とすることができる。より好ましい電解条件の一例は、銅濃度 $20\sim 25\text{ g/l}$ 、遊離硫酸濃度 170 g/l 、温度 $40\pm 5^\circ\text{C}$ 、遊離塩素 $150\sim 250\text{ mg/l}$ であり、陰極及び陽極電流密度は 100 A/m^2 以下、好ましくは 50 A/m^2 以下である。

また、第二工程では、第一工程で得られた電気銅（第一次精製銅）を陽極に用い、通常、pHが1.5前後の硝酸酸性硝酸銅溶において電解精製を行なう。銅濃度、電解液温度及び電流密度等の条件は第一工程と全く同じでよいが、ゼラチン等の有機質添加剤及び遊離塩素の添加は全くしないのが好ましいことは既述の通りである。

次に電解液の液電位の作用について述べる。本

発明においては、電解液電位を極低電位領域まで故意に低下維持し電解することにより、特に第一工程においてはA_gの除去が、また第二工程においてはA_g及びSの除去が極めて顕著であることを見出したものである。即ち、たとえば第一工程において、銅濃度 25 g/l 、電解液温度 40°C 、遊離硫酸 180 g/l 、遊離塩素 200 mg/l 、陰極及び陽極電流密度は 50 A/m^2 、陽極A_g品位が 10 ppm 、電解液の液電位が $850\text{ mV}(\text{vs NHE})$ の条件で、電解回収された電気銅中のA_g品位が 0.20 ppm であったのに対し、故意に液電位を $600\text{ mV}(\text{vs NHE})$ まで下げた場合にはA_g品位は 0.09 ppm であった。

また、第二工程において、たとえば、銅濃度 25 g/l 、電解液温度 40°C 、 $\text{pH}=1.5$ 、陰極及び陽極電流密度は 50 A/m^2 、陽極A_g品位が 0.13 ppm 、電解液の液電位が $840\text{ mV}(\text{vs NHE})$ の条件で、電解回収された電気銅中のA_g品位が 0.10 ppm であったのに対し、故意の還元剤投入により $510\text{ mV}(\text{vs NHE})$ まで下げ電解回収した電気銅中の

A g 品位は0.02ppm であった。

またS に関しては、2.5ppm S 含有の陽極を用い、上記と同じ電解条件において、種々の液電位下で電解回収された電気銅中のS 品位を調べたところ、850mV(vs N H E) でS = 0.05ppm、780mV (vs N H E) でS = 0.02ppm であり、次に故意に還元剤を投入した低液電位下での電解、730mV、670mV、530mV (vs N H E) では、回収電気銅中S 品位はすべて0.01ppm 以下であった。

この理由については、必ずしも明確な説明は出来ないが、本発明者等は、以下のごとく推測している。すなわちA g に關しては、それぞれの液電位と平衡するA g イオン濃度に着目した場合、たとえば通常の電位 850mV(vs N H E) では7.3モル/ℓであり、一方、故意に調整した液電位600mV(vs N H E) では 4.3×10^{-4} モル/ℓであり、約10,000倍以上の差を生ずると考えられる(データ; Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution; by Marcel Pourbaix)。これにより陽極スライム中のA g の自然溶解が抑えら

れ、したがって陽極電流密度を低く設定し陽極分極圧を下げ、電気化学的なA g の溶解を抑えることにより低A g 電気銅の製造が可能になると思われる。一方、第二工程における回収電気銅中のS の品位が電解液の液電位に著しく関係する現象については、現状理論では必ずしも説明が出来るものではない。

本発明方法は、好ましくは通常の電解精製における液電位領域とは全く違う領域で電解を行なうものである。このためには、故意の還元剤投入が極めて有効である。還元剤存在の効果は、たとえばガスを用いる場合には、アルゴンガス、窒素ガス等の不活性ガスはほとんど効果がなく、微量なりとも水素ガスの存在が必要であることによって裏付けられる。水素化合物を還元剤とする場合には、電解浴の汚染防止及び効果の点からヒドラジンが最も有効である。ヒドラジンには、鉛水ヒドラジン、塩酸ヒドラジン、硝酸ヒドラジン等があるが、電解浴中の塩素イオンや硝酸根の蓄積を避ける意味から鉛水ヒドラジンが最適である。

硝酸酸性硫酸銅電解によって得られた第二次精製銅を必要に応じて真空脱ガス処理した後、真空鋳造することからなる第三工程を経て得られる第三次精製銅は、さらに純度の高められた超高純度銅となり得る。

以下実施例により、さらに詳細に説明する。

[実施例 1]

第一工程

A 鉱山産4 N 電気銅(品位; A g = 13ppm、S = 7ppm)を陽極として用い、硫酸酸性硫酸銅溶液中で以下の条件により電解精製を行なった。

銅 濃 度	25 g / ℓ
遊 離 硫 酸	170 g / ℓ
遊 離 塩 素	200mg / ℓ
ゼ ラ チ ン	45g / t 電気銅
液 温 度	40℃
陰極電流密度	35 A / m ²
陽極電流密度	35 A / m ² (電解終了時)

また電解液液電位調整は、純水素ガスを用い、ガラスボールフィルターを介し、直接液中に吹き

込み、約680mV (vs N H E) へ低下させることによって行なった。なお、液電位は電解途中に上昇傾向を示すため、適宜適時水素ガスを吹き込んで安定させた。得られた電気銅の品位は、A g = 0.01ppm、S = 2.7ppm であった。

第二工程

第一工程で得られた電気銅を陽極として、硝酸酸性硝酸銅溶液中で、以下の条件により電解精製を行なった。

銅 濃 度	25 g / ℓ
pH	1.5
温 度	40℃
陰極電流密度	35 A / m ²
陽極電流密度	35 A / m ² (電解終了時)
液 電 位	530mV(vs N H E)

なお、電解液液電位の調整は、水素ガスを用い第一工程と同様に行ない、さらに電解途中においては、特製グレイド鉛水ヒドラジンも併用した。

得られた電気銅の品位を第1表に示す。

なお、分析はグロー放電質量分析装置による

ものである。

第 1 表
第二工程同電気解品位
(単位: ppm)

Na	<0.01
K	<0.01
Mg	<0.01
Al	<0.01
Si	<0.01
S	<0.01
Fe	<0.01
Ni	<0.01
Cr	<0.01
As	<0.01
Sb	<0.02
Bi	<0.01
Ag	0.01
Pb	<0.01
Zn	<0.02
Cd	<0.02

尚、同時に同電気解をスパークソース型質量分析装置に供し、品位を確認したところ、Ag 以外は全く検出することができなかった。従って、両質量分析によって評価・検出された不純物は Ag

得られなかった 99.99999% (7N) 以上の超高純度銅を簡易な手段で得ることが可能になった。

これらの超高純度銅は、従来の 4N 銅や無酸素銅からはつくれなかった 1C ボンディングワイヤー、レーザー用ミラー、酸化物系超電導体の安定化剤、高性能音響用ケーブル等の主として金材が用いられていた物品をつくるための金材の代替品としての新規分野に広く用途をもつものである。

なお、本発明方法で使用できる還元剤には、本明細書に開示したもののほかにも種々適用可能なものがあることは当業者の容易に理解するところであり、したがって、いかなる修正も可能であり、そのような還元剤の使用によって実施する方法も当然本発明の技術範囲に含まれるものである。

のもであり、その値は 0.01ppm であった。

これらの結果から、本発明法によって得られた銅材の純度は 99.99999% (7N) 以上の優れた超高純度品であることが理解される。

尚、第二工程で得られた電気銅を黒鉛ルツボを用い 1×10^{-3} torr の真空中で 1150℃、2 時間溶解処理を行なった。次いで、本インゴットから各特性値測定用の試料片を作製し、Ar 雰囲気下 500℃で 1 時間焼鈍処理を施し、測定に供した。尚、比較のために、市販無酸素銅 (4N) についての測定結果も同時に記した。

	本 発 明 の 超 高 純 度 銅	無 酸 素 銅
引張強度 (kg/mm ²)	15.0	22.1
伸 び (%)	40.2	75.2
ビッカース硬度 (HV)	40.6	55.0

[発明の効果]

以上のように本発明方法によって、従来法では

特許出願人 同 和 鉱 業 株 式 会 社

代 理 人 弁 理 士 丸 岡 政 彦